Ueber die

Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd

auf

N-alkylirte Piperidinbasen.

Inaugural-Dissertation

der

Hohen philosophischen Fakultät der Grossherzogl. Landes-Universität Rostock

zur

Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt von

Walter Wernick

aus Danzig.

ACAD.
LIBB. BAT.
BIEL.

Rostock.

Universitäts-Buchdruckerei von Adler's Erben.

1899.

Referent: Herr Prof. Dr. **Michaelis.**

Seiner lieben Mutter

in Dankbarkeit

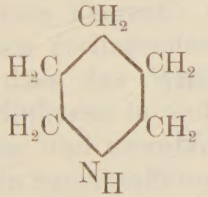
gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

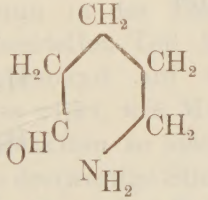
https://archive.org/details/IA41552723_0077

Theoretischer Teil.

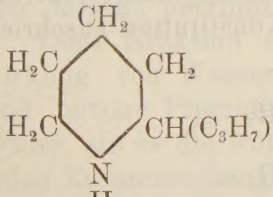
Die von Wolffenstein [1]) angestellten Versuche über die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Piperidinbasen hatten ergeben, dass in allen Fällen, wo die Imidgruppe zwischen zwei Methylengruppen, wie z. B. beim Piperidin und β-Pipecolin, oder einer Methylengruppe und einer substituirten Methylengruppe, wie beim α-Pipecolin, Coniin und Copellidin, steht, stets eine Aufspaltung des stickstoffhaltigen Ringes stattfindet und Aminoaldehyde entstehen. So erhielt Wolffenstein mit einer Menge Wasserstoffsuperoxyd, die gerade genügte, ein Atom Sauerstoff in das Basenmolekül zu führen, aus:



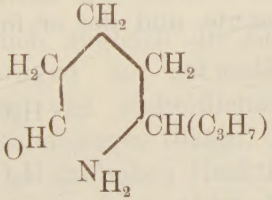
Piperidin



δ-Aminovaleraldehyd.

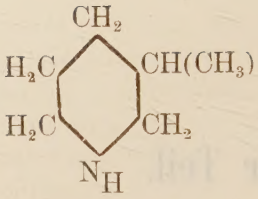


Coniin

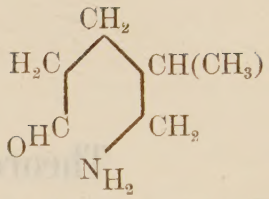


α-Propyl-δ-Aminovaleraldehyd.

[1]) Wolffenstein, Ber. d. D. chem. Ges. **25**, 2777; **26**, 2991; **28**, 1459; **29**, 1959; **30**, 2189.



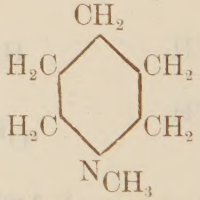
β-Pipecolin



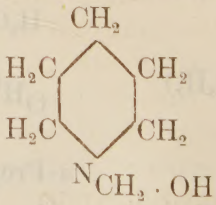
β-Methyl-δ-Aminovaleraldehyd.

Es wirkte also das Wasserstoffsuperoxyd bei den sekundären Piperidinbasen stets auf die Bindung des Stickstoffatoms ein und führte eine Funktionsänderung desselben herbei.

Im Jahre 1892 hatte Merling[1]) Wasserstoffsuperoxyd auf einige andere Piperidinbasen, wie Tropin, Hydrotropidin, Methyl α- und β-Pipecolin und N-Methylpiperidin einwirken lassen und gefunden, dass auch die tertiären Piperidinbasen hierbei ein Sauerstoffatom aufnehmen. So erhielt er bei der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf N-Methylpiperidin



eine Verbindung $C_6H_{13}NO$, die er Oxymethylpiperidin nannte und der er folgende Konstitution zuschrieb:



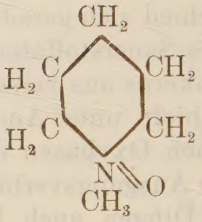
[1]) Merling, Ber. d. D. chem. Ges. **25**, 3123.

Merling entschied sich gerade für diese Formel, da er den Eintritt des Sauerstoffatoms in eine Methylgruppe des Piperidinkerns aus verschiedenen Gründen für ausgeschlossen hielt, unter Anderem auch darum, weil die so erhaltenen Oxybasen durch Reduktionsmittel wieder in die Ausgangsverbindung übergingen und sich vor allen Dingen auch beim Erhitzen mit conc. Salzsäure keine Wasserabspaltung beobachten liess.

Nach dieser Anschauung von Merling wäre aber die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf tertiäre Piperidinbasen in ganz anderer Weise vor sich gegangen als auf sekundäre Piperidine, da das Wasserstoffsuperoxyd hierbei garnicht auf das Stickstoffatom reagiert hätte, sondern eine CH_3Gruppe in eine CH_2OH-Gruppe verwandelt. Letzteres ist übrigens eine so energische Reaktion, dass man sie kaum von der Einwirkung kalten dreiprocentigen Wasserstoffsuperoxyds erwarten dürfte.

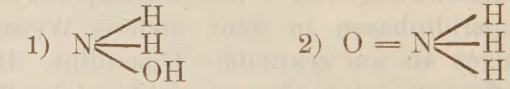
Meine Versuche zeigten nun in der That, wie aus dem vorliegenden experimentellen Teil hervorgeht, dass das Wasserstoffsuperoxyd auf tertiäre Piperidinbasen in anderer Weise wirkt, wie Merling annahm, und zwar findet die Reaktion so statt, dass sich ein Sauerstoffatom an das dreiwertige Stickstoffatom lagert und Letzteres dadurch in den fünfwertigen Zustand überführt.

Diese Reaktion erklärt auch zugleich die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf sekundäre und tertiäre Piperidinbasen in viel einheitlicherer Weise, als es die früheren Anschauungen thaten, die jeden Zusammenhang in den so ähnlichen Reaktionen vermissen liessen. Hier wie dort wirkt das Wasserstoffsuperoxyd in erster Linie auf das Stickstoffatom ein. So entsteht z. B. aus N-Methylpiperidin ein Körper von folgender Konstitution:



Diese so erhaltene Verbindung — das Methylpiperidinoxyd — stellt nun ein richtiges Hydroxylaminderivat dar.

Dem Hydroxylamin hat man zwei Formeln



beigelegt, die erste mit dreiwertigem, die zweite mit fünfwertigem Stickstoffatom, je nachdem man in der Hauptsache mehr die reducierenden resp. oxydierenden Eigenschaften zum Ausdruck bringen will. Im Allgemeinen ist die Annahme des fünfwertigen Stickstoffatoms die seltnere, indessen liegen einige Beobachtungen vor, die unzweifelhaft auch diese Formel rechtfertigen.

So fand Biltz [1]), dass die Salze des Hydroxylamins auch oxydierend wirken können, da er mit Hydroxylaminchlorhydrat eine sekundäre Alkoholgruppe in eine Ketongruppe unter Bildung von Salmiak überführen konnte, und bald darauf auch Haber [2]), dass nicht nur die Salze, sondern auch das Hydroxylamin als freie Base in alkalischer Lösung oxydierende Eigenschaften besitzt. Letzterer konnte quantitativ eine ammoniakalische Lösung von Eisenoxydulhydrat durch Hydroxylamin in Eisenoxydhydrat überführen und erhielt hierbei kein

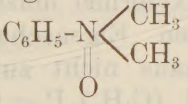
[1]) Biltz, Ber. d. D. chem. Ges. **29**, 2080.
[2]) Haber, Ber. d. D. chem. Ges. **29**, 2444.

Hydrazin, wie eigentlich zu erwarten war, sondern Ammoniak.

Auch Tanatar[1]), der alsdann Versuche über die oxydierende Wirkung des Hydroxylamins in saurer Lösung anstellte, legt dem Letzteren die tautomere Formel bei. So erhielt er z. B. bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf schweflige Säure schwefelsaures Ammonium, aus Phosphorpentachlorid und salzsaurem Hydroxylamin Chlorammonium.

In einer kürzlich erschienenen Publication von Hantzsch und Hilland[2]) sprechen sich diese ebenfalls für die Fünfwertigkeit des Stickstoffatoms im Hydroxylamin aus. Dieselben erhielten bei der Alkylierung von Hydroxylamin Verbindungen, die mit den Trialkylaminoxyden, welche Bewad[3]) durch Einwirkung von Nitroäthern auf Zinkalkyl in ätherischer Lösung erhalten hat, identisch waren, und die sich den von mir dargestellten Basen völlig analog verhielten, so dass die Letzteren höhere Homologe zu sein schienen.

Auch Bamberger und Tschirner[4]) sprechen sich für meine Ansicht aus, dass aus einer Ammoniakverbindung mit dreiwertigem Stickstoff durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd ein hydroxylaminartiger Körper mit fünfwertigem Stickstoff entsteht. Bei der Oxydation von Dimethylanilin mit Wasserstoffsuperoxyd erhielten sie einen Körper von der Zusammensetzung



---

[1]) Tanatar, Ber. d. D. chem. Ges. **32**, 241.

[2]) Hantzsch und Hilland, Ber. d. D. chem. Ges. **31**, 2064.

[3]) Bewad, Ber. d. D. chem. Ges. **21**, R. 479.

[4]) Bamberger und Tschirner, Ber. d. D. chem. Ges. **32**, 342.

bei dem sich das Sauerstoffatom völlig analog dem der von mir hergestellten Basen verhielt.

Mit dieser Sauerstoffanlagerung scheint übrigens auch eine Lücke von Verbindungsformen ausgefüllt zu sein, die beim Arsen, Antimon und Phosphor schon bekannt sind, beim Stickstoff aber noch nicht beobachtet wurden. Diese Metalloide, welche in Verknüpfung mit organischen Radikalen gewöhnlich dreiwertig auftreten, gehen aus diesen Verbindungen unter Aufnahme eines Sauerstoffatoms in den fünfwertigen Zustand über. So erhält man aus dem Trimethylarsin das Trimethylarsinoxyd schon durch den Sauerstoff der Luft. In genau derselben Weise verhält sich auch das Trimethylphosphin und Trimethylstilbin mit ihren Homologen. Auch bei der Oxydation des interessanten Triphenylphosphins, um ein Beispiel für aromatische Radikale anzuführen, entsteht ein Körper von der Konstitution:

$$(C_6H_5)_3P=O.$$

Michaelis und La Coste[1]) bewiesen dieses besonders und zeigten, dass dem Körper nicht etwa die Formel des Phenoxyldiphenylphosphins $(C_6H_5)_2P(OC_6H_5)$ oder eines Hydroxyl-Triphenylphosphins $(C_6H_5)_2PC_6H_4 \cdot OH$ zukäme. Eine Verbindung $(C_6H_5)_2POC_6H_5$ liess sich leicht aus dem Chlorid $(C_6H_5)_2PCl$ und Phenol darstellen und erwies sich vom Triphenylphosphinoxyd ganz verschieden. Bei Annahme der Hydroxyformel müsste die Verbindung die charakteristischen Eigenschaften der Phenole besitzen, was durchaus nicht zutraf. Dieses Triphenylphosphinoxyd $(C_6H_5)_3P=O$ ist ganz entsprechend dem Phosphoroxychlorid konstituiert, dem man ebenfalls die Formel $Cl_3P=O$ beilegt, da ein Körper $Cl_2P-O-Cl$ unbekannt ist.

[1]) Michaelis und La Coste, Ber. d. D. chem. Ges. **18**, 2118.

Wie nun das Ammoniak dem gasförmigen Phosphorwasserstoff entspricht, so war auch zu erwarten, dass Verbindungen des Stickstoffs mit organischen Radicalen aus dem dreiwertigen Zustand durch Sauerstoffaufnahme in den fünfwertigen übergehen. Dem trägen Charakter des Stickstoffs entsprechend geht die Oxydation aber nicht schon durch den Sauerstoff der Luft vor sich, sondern es muss der Sauerstoff in energerischer Weise zugeführt werden, wie es durch Wasserstoffsuperoxyd geschieht.

Die Einwirkung des Wasserstoffsuperoxyds auf trisubstituierte Amine, Arsine, Phosphine und Antimonyle geht also in gleicher Weise vor sich. Es ist eine ganz allgemeine Reaktion und hat nichts mit dem Charakter der Radicale — ob aliphatisch oder aromatisch — zu thun, welche an den betreffenden Metalloiden hängen.

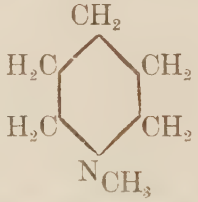
Bamberger glaubte in einer ganz neuen Publikation einen solchen Unterschied machen zu müssen, doch giebt er alsbald an, dass seine ursprüngliche Anschauung darüber eine irrtümliche sei.

Im folgenden experimentellen Teil ist nun an typischen Beispielen, dem N-Methylpiperidin und N-Aethylpiperidin gezeigt, dass durch Eintritt von Sauerstoff in die Verbindungen das Stickstoffatom aus dem dreiwertigen in den fünfwertigen Zustand übergeht, dass sich das Sauerstoffatom dabei einfach addiert und auch nur so locker gebunden ist, dass es sich durch die verschiedensten Eingriffe wieder direkt abspalten lässt.

Experimenteller Teil.

Darstellung des Methylpiperidinoxyds.

Das zur vorliegenden Untersuchung notwendige N-Methylpiperidin



wurde zuerst nach den Angaben von Ladenburg[1]) aus salzsaurem Piperidin und Methylalkohol dargestellt.

Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:
$C_5H_{11}N \cdot HCl + CH_3 \cdot OH = C_5H_{10}N \cdot CH_3 + HCl + H_2O$.

Salzraures Piperidin (60 gr) und Methylalkohol (46 gr) wurden mit circa 6 gr Chlorzink in vier Schiessröhren 7 Stunden lang auf 180° und 4 Stunden auf 190° erhitzt. Beim Öffnen der Röhren war kein Druck vorhanden. Das Reaktionsprodukt wurde mit conc. Kalilauge versetzt und über freier Flamme destilliert, wobei mit den Wasserdämpfen ein Basengemenge von unverändertem Piperidin und N-Methylpiperidin überging, welches mit Salzsäure versetzt und eingedampft wurde. Zur Reinerhaltung des N-Methylpiperidins wurde das Gemisch alsdann mit conc. Salzsäure und Natriumnitrit auf dem Wasserbade behandelt, um das unveränderte Piperidin als sekundäre Base in Nitrosopiperidin überzuführen. Nach der Extraktion des Letzteren mit Äther wurde

[1]) Ladenburg, Ber. d. D. chem. Ges. **16**, 2057.

die wässerige Lösung mit festem Kali getrocknet, die abgeschiedene Base abgehoben und aus derselben durch wiederholte fraktionierte Destillation das N-Methylpiperidin bei 106° rein erhalten. Die Ausbeute betrug nur 14 gr N-Methylpiperidin neben 38,5 gr Nitrosopiperidin, woraus hervorging, dass nur ein kleiner Teil des salzsauren Piperidins in Reaktion getreten war. Diese geringe Ausbeute, die sich bei Wiederholung des Versuches nicht erhöhte, veranlasste mich, bei weiterer Darstellung die Methode von Cahours[1]) anzuwenden. Hiernach entsteht das N-Methylpiperidin durch Einwirkung von Methyljodid auf Piperidin.

$$C_5H_{11}N + CH_3J = C_5H_{10}N \cdot CH_3 + HJ.$$

Zu Piperidin (20 gr) wurde unter Kühlung die molekulare Menge Jodmethyl (33,4 gr) am Rückflusskühler tropfenweise zugesetzt. Es bildete sich unter heftiger Reaktion eine gelbliche krystallinische Masse, die in Schiessröhren drei Tage lang auf dem Wasserbade erhitzt wurde. Beim Öffnen der Röhren war kein Druck vorhanden. Das Reaktionsprodukt wurde alsdann ebenso wie vorher behandelt. Die Ausbeute betrug jedoch auch nach dieser Methode nur 6 gr N-Methylpiperidin neben 15 gr Nitrosopiperidin.

Diese geringe Ausbeute, die ich unter denselben Bedingungen auch bei weiterer Darstellung erhielt, veranlasste mich, das Cahour'sche Verfahren ein wenig abzuändern:

Ich liess Jodmethyl im Überschuss – bis 20% — auf Piperidin wirken und erhitzte unter Zusatz von einigen Stangen Kalihydrat im Pfungst'schen Bombenrohr circa drei Tage lang, wobei das Ätzkali das durch den Ueberschuss von Jodmethyl gebildete

[1]) Cahours, Annales de chim et phys. [3] **38**, 74.

N-Methylpiperidin-ammoniumjodid teilweise zerlegte. Die noch nicht zerlegte Menge, welche sich bei der Destillation des Reaktionsproduktes als rotbraune, ölige Schicht im Rundkolben abschied, konnte abgehoben und durch Destillieren mit festem Kali über freier Flamme zum grössten Teil in Jodmethyl und N-Methylpiperidin gespalten werden. Um das unveränderte Piperidin zu entfernen, führte ich dasselbe nicht mehr in Nitrosopiperidin über, da beim Extrahieren mit Äther oder auch beim Übertreiben mit Wasserdampf stets Spuren desselben zurückblieben, sondern trennte die Basen nach der Hinsberg'schen Methode mit Benzolsulfochlorid. Das salzsaure Basengemisch wurde mit Alkali neutralisiert, mit Benzolsulfochlorid durchgeschüttelt, das benzolsulfosaure Piperidin abfiltriert und das Filtrat wie oben behandelt.

Nach diesen Abänderungen belief sich die Ausbeute an N-Methylpiperidin auf circa $^2/_3$ der angewandten Basenmenge, während dieselbe früher kaum $^1/_4$ betragen hatte.

Zur Charakterisierung des N-Methylpiperidins wurden folgende Salze dargestellt:

Mit Platinschlorid in alkoholischer Lösung gab N-Methylpiperidin ein Salz, welches nach dem Umkrystallisieren bei 193° – 194° schmolz.

Pikrinsäure erzeugte ein in Wasser unlösliches Pikrat vom Schmelzpunkt 145° und Goldchlorid ein gelbes Salz, dessen Schmelzpunkt bei 197° lag.

Die Oxydation des N-Methylpiperidins mit Wasserstoffsuperoxyd wurde genau nach den Merling'schen Angaben vorgenommen. Auf 20 gr der in Wasser gelösten Base liess ich die fünfzehnfache Menge dreiprozentigen Wasserstoffsuperoxyds einwirken.

Die Reaktion, die sich durch rege Sauerstoffentwicklung sofort bemerkbar machte, war nach circa fünf Tagen beendet. Dass das Wasserstoffsuperoxyd verbraucht war, liess sich dadurch zeigen, dass selbst auf Zusatz von Platinschwamm keine Gasentwicklung mehr stattfand. Der Geruch nach N-Methylpiperidin war fast verschwunden, die Reaktion schwach alkalisch. Zur Trennung von unverändertem N-Methylpiperidin wurde das Reaktionsprodukt unter Zusatz von Barythydrat der Destillation unterworfen. Hierbei ging das unveränderte N-Methylpiperidin über, welches mit Salzsäure eingedampft wurde (circa 1 gr). Aus dem Kolbenrückstand wurde alsdann der Baryt mit Kohlensäure in der Wärme gefällt, der kohlensäure Baryt abfiltriert und durch Eindampfen des Filtrats auf dem Wasserbade das Methylpiperidinoxyd erhalten. Später erwies es sich als vorteilhafter die wässerige Lösung nach Entfernung des Baryts im Vacuum einzudampfen, da das Methylpiperidinoxyd auch flüchtig ist.

Da der Körper sich seiner Hygroskopizität wegen nicht zur Analyse eignete, so versuchte ich gut charakterisierte Salze darzustellen:

Das salzsaure Salz krystallisierte auf dem Wasserbade wohl aus, zerfloss aber an der Luft sofort.

Mit Jodwasserstoffsäure bildete die Base 2 Salze:

1. Ein basisches $C_6H_{13}NO \cdot {}^1/_2\,HJ$
2. Ein neutrales $C_6H_{13}NO \cdot HJ$

Das basische Salz entstand durch Zusammenbringen von berechneten Mengen der Base mit Jodwasserstoffsäure. Ich versetzte 1 gr Methylpiperidinoxyd mit 1.82 gr Jodwasserstoffsäure (29,44 %) und erhielt weisse hygroskopische Nadeln, die nach dem Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Aceton und Aether luftbeständig waren.

Analyse:

1) 0,1710 gr Substanz ergaben 0,2531 gr Kohlendioxyd und 0,1191 gr Wasser.
2) 0,1930 gr Substanz ergaben 0,1260 gr Jodsilber

Gefunden:		Berechnet:
I.	II.	für $C_6H_{13}NO \cdot {}^1/_2\,HJ$.
C = 40,36 %	—	40,22 %
H = 7,73 %	—	7,54 %
J = —	35,34 %.	35,47 %.

Dieses Salz konnte durch Hinzufügen der berechneten Menge Jodwasserstoffsäure in das neutrale Salz $C_6H_{13}NO \cdot HJ$ übergeführt werden, welches sehr hygroskopisch war, im Exsiccator jedoch krystallisierte.

Analyse:

0,1206 gr Substanz ergaben 0,1164 gr Jodsilber.

Gefunden:	Berechnet: für $C_6H_{13}NO \cdot HJ$
J = 52,15 %.	J = 52,26 %.

Natürlich konnte auch umgekehrt aus dem neutralen Salz durch Hinzufügen der berechneten Menge Oxybase das basische Salz erhalten werden.

Durch Platinchlorid fiel in concentrierter wässeriger Lösung ein Platinsalz aus, das sich in mehr Wasser wieder löste und den Schmelzpunkt 191° besass.

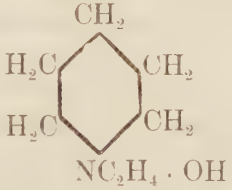
Pikrinsäure bildete ein Pikrat vom Schmelzpunkt 141°.

Das Methylpiperidinoxyd bildet Krystalle, die an der Luft äusserst leicht zerfliessen und beim Erhitzen flüchtig sind. Es ist löslich in Alkohol und Chloroform und reduciert weder Kupfer- noch Silberlösungen. Letztere Eigenschaft spricht zugleich für die Reinheit des angewandten N-Methylpiperidins,

da der durch Behandlung von Piperidin mit Wasserstoffsuperoxyd entstandene Körper, der δ-Aminovaleraldehyd, eine äusserst starke Reduktionskraft besitzt.[1])

Darstellung des Äthylpiperidinoxyds.

Die Darstellung des Äthylpiperidinoxyds durch Oxydation von N-Äthylpiperidin mit Wasserstoffsuperoxyd war für die vorliegende Untersuchung von besonderem Interesse. Vollzog sich nämlich diese Reaktion auf die von Merling angenommene Weise, so musste hierbei eine Verbindung von folgender Konstitution entstehen:



Eine solche Verbindung ist aber schon bekannt. Es ist das Piperäthylalkamin, welches Ladenburg[2]) aus Piperidin durch Erwärmen mit Äthylenchlorhydrat auf 100° erhalten hat, und welches eine farblose, schwach alkalisch riechende, leicht bewegliche Flüssigkeit vom Siedepunkt 199° vorstellt. Bei meinen Versuchen, aus dem N-Äthylpiperidin und Wasserstoffsuperoxyd zu dem Piperathylalkamin zu gelangen, erhielt ich wohl einen Körper von der Zusammensetzung $C_7H_{15}NO$, der sich aber in seinem gesammten chemischen wie physikalischen Verhalten von ersterem so unterschied, dass er einer ganz anderen Klasse von Basen anzugehören schien. Die von Merling aufgestellte Konstitutionsformel war also hiermit ausgeschlossen.

---

[1]) Wolffenstein, Ber. d. D. chem. Ges. 25, 2777.

[2]) Ladenburg, Ber. d. D. chem. Ges 14, 1877.

Das N-Äthylpiperidin wurde im Pfungst'schen Bombenrohr ebenfalls nach den Angaben von Cahours, also durch Einwirkung von Jodäthyl auf Piperidin unter Zusatz von Ätzkali dargestellt. Die Reaktion war bedeutend schwächer wie bei der Darstellung des N-Methylpiperidins und demzufolge auch die Ausbeute eine viel höhere. Aus Piperidin (40 gr) und Jodäthyl (100 gr) erhielt ich nach den oben angeführten Veränderungen neben 6.7 gr benzolsulfosaurem Piperidin eine Ausbeute von 32 gr N-Äthylpiperidin.

Auch nach der Methode von Ladenburg habe ich N-Äthylpiperidin darzustellen versucht, erhielt jedoch eine noch geringere Ausbeute wie beim N-Methylpiperidin — aus 60 gr salzsaurem Piperidin nur circa 7 gr N-Äthylpiperidin neben 50 gr Nitrosoverbindung —, so dass die Methode für die höheren Homologen nach den von Ladenburg angeführten Temperaturverhältnissen überhaupt nicht anwendbar mehr sein dürfte.

Das N-Äthylpiperidin siedete bei 128°. Mit Salzsäure bildete es ein stark hygroskopisches Salz, mit Pikrinsäure ein in Wasser nicht ganz unlösliches Pikrat, welches beim Erhitzen bei 161° weich wurde und bei 165° schmolz.

Platinchlorid gab in alkoholischer Lösung ein Salz vom Schmelzpunkt 190°—191°.

Das Golddoppelsalz schmolz bei 106°.

Das jodwasserstoffsaure Salz krystallisierte, war aber etwas hygroskopisch. Schmelzpunkt 158°.

Mit Bromwasserstoffsäure erhielt ich ein Salz, das ebenfalls krystallisierte, hygroskopisch war und nach dem Waschen mit Aceton bei 216° schmolz.

Zur Oxydation versetzte ich N-Äthylpiperidin (30 gr), in Wasser gelöst, mit der zur Einführung eines Sauerstoffatoms nötigen Menge dreiprocentigen

Wasserstoffsuperoxyds (300 gr). Die Reaktion, die sich durch Gasentwickelung sofort bemerkbar machte, war bei Zimmertemperatur nach circa einer Woche vollendet, dauerte also etwas länger wie beim N-Methylpiperidin. Das Reaktionsprodukt, das schwach alkalisch war, wurde alsdann mit Barythydrat versetzt und die unveränderte Base abdestilliert, welche mit Salzsäure versetzt und eingedampft wurde (0,8gr.). Aus dem Kolbenrückstand wurde wie vorher der Baryt mit Kohlensäure gefällt, abfiltriert und dann durch Eindampfen des Filtrats im Vacuum die oxydierte Base erhalten.

Das Äthylpiperidinoxyd stellt einen dem Methylpiperidinoxyd völlig analogen Körper dar. Es bildet äusserst hygroskopische, beim Erhitzen flüchtige Krystalle, die weder Fehling'sche Lösung noch Silberlösungen reducieren. Letzteres Verhalten giebt auch hier einen Beweis für die völlige Reinheit des angewandten N-Äthylpiperidins.

Wegen ihrer hygroskopischen Beschaffenheit eignete sich die freie Base jedoch nicht zur Analyse, weshalb ich luftbeständige, gut krystallisierende Salze darzustellen versuchte.

Mit Salzsäure bildete die Base ein leicht zerfliessliches Salz, welches, mehrfach mit Aceton gewaschen, den unscharfen Schmelzpunkt 118°—130° besass.

Pikrinsäure schied schöne gelbe Nadeln ab, die in Wasser nicht ganz unlöslich waren und bei 142° bis 144° schmolzen.

Analyse:

1) 0,2460 gr Substanz ergaben 0,3898 gr Kohlendioxyd und 0,1115 gr Wasser.
2) 0,1815 gr Substanz ergaben 0,2902 gr Kohlendioxyd und 0,0871 gr Wasser.
3) 0,1410 gr Substanz ergaben 19,6 ccm Stickstoff bei 762 mm Druck und 22° C.

	Gefunden: I.	II.	III.	Berechnet: für $(C_7H_{15}NO)$ $(C_6H_2(NO_2)_3OH)$
C =	43,21 %	43,58 %	—	43,57 %
H =	5,04 %	5,32 %	—	5,03 %
N =	—	—	15,79 %.	15,64 %.

Das bromwasserstoffsaure Salz bildete weisse hygroskopische Nadeln, deren Hygroskopizität jedoch durch Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Aceton und Äther vermindert wurde. Zur Analyse wurde die Substanz bei 55° getrocknet, da bei höherer Temperatur eine geringe Zersetzung unter Bromabscheidung eintrat.

Analyse:

1) 0,2115 gr Substanz ergaben 0,3105 gr Kohlensäure und 0,1455 gr Wasser.
2) 0,1647 gr Substanz ergaben 0,1480 gr Bromsilber.

	Gefunden: I	II.	Berechnet: für $C_7H_{15}NO \cdot HBr$
C =	40,04 %	—	40,00 %
H =	7,64 %	—	7,62 %
Br =	—	38,19 %.	38,09 %.

Mit Jodwasserstoffsäure bildete diese Base ebenso wie das Methylpiperidinoxyd zwei Salze:

1) ein basisches $C_7H_{15}NO\ ^1/_2HJ$
2) ein neutrales $C_7H_{15}NO \cdot HJ$.

Das basische Salz wurde durch Zusammenbringen von molekularen Mengen der Base mit Jodwasserstoffsäure erhalten. Aus 0,58 gr Äthylpiperidinoxyd und 0,63 gr Jodwasserstoffsäure (37 %) erhielt ich 0,65 gr jodwasserstoffsaures Salz. Dasselbe bildete, aus einem Gemisch von Aceton und Äther umkrystallisiert, weisse luftbeständige Nadeln, die unter vorherigen Erweichen bei 95° schmolzen. Auf dem Platinspatel rasch erhitzt, verpuffte dasselbe. Beim

Trocknen des Salzes zur Analyse durfte die Temperatur von 90° nicht überschritten werden, da sofort eine starke Jodabscheidung stattfand.

Analyse:

1) 0,2051 gr Substanz ergaben 0,3257 gr Kohlendioxyd und 0,1540 gr Wasser.
2) 0,1570 gr Substanz ergaben 10,8 ccm Stickstoff bei 23,5° und 760 mm Druck.
3) 0,2596 gr Substanz ergaben 0,1570 gr Jodsilber.

Gefunden:			Berechnet:
I.	II.	III.	für $C_7H_{15}NO \cdot {}^1/_2HJ$
C = 43,31 %	—	—	C = 43,52 %
H = 8,33 %	—	—	H = 8,03 %
N = —	7,50 %	—	N = 7,25 %
J = —	—	32,68 %.	J = 32,90 %.

Durch Hinzufügen der berechneten Menge Jodwasserstoffsäure zum basischen Salz erhielt ich das neutrale Salz $C_7H_{15}NO \cdot HJ$, welches sehr hygroskopisch war, im Exsiccator jedoch Krystalle bildete.

Analyse:

0,2295 gr Substanz ergaben 0,2100 gr Jodsilber.

Gefunden:	Berechnet: für $C_7H_{15}NO \cdot HJ$
J = 49,45 %.	J = 49,42 %.

Ebenso wie das neutrale jodwasserstoffsaure Salz aus dem basischen erhalten wurde, so bildete sich auch hier umgekehrt das basische aus dem neutralen durch Hinzufügen der berechneten Menge der oxydierten Base.

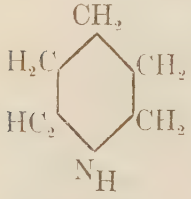
Analyse:

0,1000 gr Substanz ergaben 0,0605 gr Jodsilber.

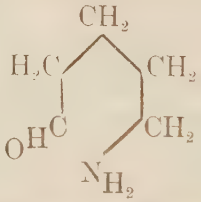
Gefunden:	Berechnet: für $C_7H_{15}NO \cdot {}^1/_2 HJ$
J = 32,69 %.	J = 32,9 %.

Mit Platinchlorid gab das Äthylpiperidinoxyd weder in wässeriger noch in alkoholischer Lösung einen Niederschlag. Da das N-Äthylpiperidin-Platindoppelsalz jedoch in alkoholischer Lösung voluminös ausfällt, so benutzte ich diesen Unterschied, um mich davon zu überzeugen, dass das gebildete Äthylpiperidinoxyd frei von jeder Spur N-Äthylpiperidin war.

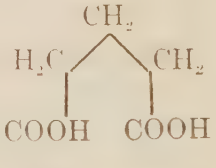
Im Anschluss an die Darstellung des Äthylpiperidinoxyds versuchte ich durch Einwirkung einer grösseren Menge Wasserstoffsuperoxyds ein zweites Sauerstoffatom in das N-Äthylpiperidin einzuführen, da Wolffenstein[1]) bei der Oxydation des Piperidins mit der doppelten Menge Wasserstoffsuperoxyds in dreiprocentiger Lösung Glutarsäure erhalten hatte.



Piperidin.



δ-Aminovaleraldehyd.



Glutarsäure.

Ich liess auf N-Äthylpiperidin (5 gr), das ich in Wasser gelöst hatte, dreiprozentiges Wasserstoffsuperoxyd (180 gr) einwirken. Die Reaktion war nach circa einer Woche vollendet. Nach dem Abdestillieren der unveränderten Base, die nur in Spuren mit den Wasserdämpfen überging, und dem Abdestillieren des Wassers im luftverdünnten Raum erhielt ich eine gelbbraune, syrupöse, fluorescierende Masse, welche Fehling'sche Lösung nicht reducierte.

Bei weiterer Untersuchung ihrer Salze ergab sich, dass der erhaltene Körper völlig identisch mit dem Äthylpiperidinoxyd war. Es kann durch

[1]) Wolffenstein, Ber. d. D. chem. Ges. 25, 2777.

Wasserstoffsuperoxyd also nur ein Sauerstoffatom in die N-alkylierten Piperidinbasen geführt werden.

Analyse
des jodwasserstoffsauren Salzes:
0,1420 gr Substanz ergaben 0,0865 gr Jodsilber.

Gefunden:	Berechnet: für $C_7H_{15}NO^1/_2HJ$
J = 32,88 %	J = 32,90 %

Einwirkung von conc. Salzsäure auf die oxydierten Basen.

Meine Untersuchungen über den Sitz des Sauerstoffatoms begann ich mit der Einwirkung von conc. Salzsäure, da Merling bei 140° - 170° keine Wasserabspaltung resp. Veränderung beobachtet hatte. Ich wiederholte die Merling'schen Versuche unter Erhöhung der Temperatur von 10° zu 10°. Bei 200° erhielt ich unter den unten angegebenen Verhältnissen eine Rückbildung des N-Methylpiperidins, so dass also die Salzsäure bei dieser Temperatur sauerstoffabspaltend und nicht wasserabspaltend gewirkt hatte.

Ich füllte 3 Röhren, jede mit 3 gr Methylpiperidinoxyd und 16 ccm conc. bei 0° gesättigter Salzsäure, und erhitzte dieselben fünf Stunden lang auf 200°. Die Röhren, deren Inhalt schwach gelb gefärbt war, enthielten nur geringen Druck. Das entweichende Gas wurde über Kalilauge aufgefangen und erwies sich nach Geruch, nach Brennbarkeit mit grüngesäumter Flamme und seinen sonstigen Eigenschaften als Chlormethyl. Alsdann wurde das Reaktionsprodukt zum Verjagen der überschüssigen Salzsäure zur Trockne eingedampft, mit wenig Wasser aufgenommen und nach Zusatz von Barythydrat die gebildete flüchtige Base überdestilliert, getrocknet und wieder destilliert. Bei 106°—107° ging fast die

ganze Basenmenge (circa 7 gr) über und erwies sich der Analyse nach als N-Methylpiperidin:

Analyse:

0,1430 gr Substanz ergaben 0,3805 gr Kohlendioxyd und 0,1660 gr Wasser.

Gefunden:	Berechnet: für $C_6H_{13}N$
C = 72,56 %	C = 72,72 %
H = 12,90 %.	H = 13,13 %.

Mit Platinchlorid in alkoholischer Lösung bildete die Base das Platindoppelsalz vom Schmelzpunkt 191°.

Analyse:

0,1045 gr Substanz ergaben 0,0335 gr Platin.

Gefunden:	Berechnet: für $(C_6H_{13}NHCl)_2PtCl_4$
Pt = 32,05 %.	Pt = 32,18 %.

Ausser der procentischen Zusammensetzung zeigte sich die Base auch in allen ihren Eigenschaften identisch mit dem N-Methylpiperidin. Zum Beweise, dass sich neben demselben kein anderer Körper gebildet hatte, fällte ich aus dem Kolbenrückstand den überschüssigen Baryt mit Kohlensäure und das Chlorbaryum mit Schwefelsäure aus und erhielt beim Eindampfen des Filtrats ausser geringen Verharzungsprodukten überhaupt keinen Rückstand.

Die Salzsäure hatte also nur den Sauerstoff abgespalten und so neben ganz geringen Verharzungsprodukten das Ausgangsmaterial fast quantitativ zurückgebildet.

Diesen Reaktionsverlauf übertrug ich alsdann auf das Äthylpiperidinoxyd. Die Abspaltung verlief völlig analog, doch fand dieselbe erst bei einer Temperatur von 220° statt. Bei 200° hatte noch keine Einwirkung stattgefunden.

Vier Röhren mit je 3 gr jodwasserstoffsaurem Äthylpiperidinoxyd und 16 ccm bei 0° gesättigter conc. Salzsäure wurden fünf Stunden lang auf 220° erhitzt. Der Inhalt der Röhren, in welchen ein geringer Druck von Chloräthyl vorhanden war, wurde wie beim Methylpiperidinoxyd behandelt. Ich erhielt neben einigen Verharzungsprodukten auch hier nur N-Äthylpiperidin. Siedepunkt 128°.

Analyse:

1) 0,1999 gr Substanz ergaben 0,5436 gr Kohlendioxyd und 0,2440 gr Wasser.
2) 0,2580 gr Substanz ergaben 29 ccm Stickstoff bei 26,5° C und 765 mm Druck.

Gefunden:		Berechnet:
I.	II.	für $C_7H_{15}N$
C = 74,16 %	—	74,34 %
H = 13,55 %	—	13,27 %
N = —	12,6 %.	12,39 %.

Das Platinsalz ergab folgenden Platingehalt:

0,0995 gr Substanz ergaben 0,0305 gr Platin.

Gefunden:	Berechnet:
	für $(C_7H_{15}NHCl)_2PtCl_4$
Pt = 30,65 %.	30,76 %.

Diese Einwirkung der Salzsäure fand aber nicht nur im Schiessrohr, also unter hohem Druck, statt, sondern auch schon beim Überleiten von Salzsäuregas über die Basen.

Zu diesem Versuche wurden die freien Piperidinoxydbasen in ein Fraktionskölbchen gefüllt, durch ein Rohr Salzsäuregas eingeleitet und im Graphitbad langsam erhitzt. Die Reaktion trat stets explosionsartig ein, weshalb bei diesen Versuchen nur geringe Mengen Substanz (1, – 1,5 gr) angewandt werden konnten. Der Explosionspunkt war an keine bestimmte Temperatur gebunden, sondern schwankte zwischen 180° und 230°. Nach der Reaktion, bei

welcher sich auch eine geringe Menge Chlormethyl resp. Chloräthyl entwickelte, wurde der Kolbeninhalt mit Wasser herausgespült, von etwas verkohlter Substanz abfiltriert, eingedampft und dann mit Platinchlorid in alkoholischer Lösung gefällt.

Aus dem Methylpiperidinoxyd erhielt ich das Platinsalz des N-Methylpiperidins. Schmelzpunkt: 193°—194°.

Analyse:

1) 0,1833 gr Substanz ergaben 0,1606 gr Kohlendioxyd und 0,0771 Wasser.
2) 0,1120 gr Substanz ergaben 0,0360 gr Platin.

	Gefunden:		Berechnet:
	I.	II.	für $(C_6H_{13}N \cdot HCl)_2PtCl_4$
C	23,89 %	—	23,65 %
H	4,67 %	—	4,59 %
Pt	—	32,14 %.	32,18 %.

Bei allen Versuchen mit Salzsäure, sei es im Rohr unter Druck oder im Gasstrom, war die Reaktion unter Abspaltung von geringen Mengen Chloralkyl eingetreten, woraus ich annehmen musste, dass sich auch bei höherer Temperatur die Alkylgruppe ganz abspalten lassen würde. Meine Annahme bestätigte sich, denn beim Erhitzen der Röhren auf 300° 10 Stunden lang fand neben der Sauerstoffabspaltung eine vollkommene Alkylabspaltung statt und ich kam auf diese Weise zum Piperidin zurück.

Die Versuche mit Salzsäure hatten mir durch die leichte Sauerstoffabspaltung bewiesen, dass das Sauerstoffatom offenbar sehr locker im Molekül gebunden sein und demgemäss sich auch durch Reduktionsmittel sehr leicht entfernen lassen müsste. Dieses war nun auch in der That der Fall, sowohl Zink- und Salzsäure als auch schweflige Säure reagierten in derselben Weise.

Die oxydierten Basen wurden mit Zink- und Salzsäure auf dem Wasserbade erwärmt, filtriert, und das Filtrat mit Kalilauge überdestilliert. Die Destillate erwiesen sich als die entsprechenden N-Alkylpiperidine.

Analyse:

0,1560 gr Substanz ergaben 0,4149 gr Kohlendioxyd und 0,1822 gr Wasser.

Gefunden:	Berechnet: für $C_6H_{13}N$
C = 72,53 %	C = 72,72 %
H = 12,98 %.	H = 13,13 %.

Einwirkung von schwefliger Säure.

Noch leichter liess sich die Reduktion durch schweflige Säure bewirken und zwar liess sich der Fortgang der Reaktion direkt dadurch sichtbar machen, indem ich zu der Lösung der Base etwas Chlorbaryum fügte. In dem Masse, wie sich das Sauerstoffatom von der Base abspaltete, oxydierte es die entsprechende Menge schwefliger Säure zu Schwefelsäure, die sich natürlich sofort mit dem Chlorbaryum zu Baryumsulfat umsetzte, welches abfiltriert und gewogen wurde. Aus dem Filtrat wurde alsdann die Base mit Äther extrahiert und zur Analyse in das Pikrinsalz übergeführt.

Analyse:

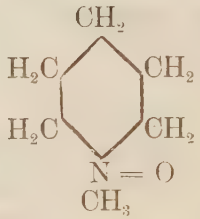
0,1460 gr Substanz ergaben 0,2432 gr Kohlensäure und 0,0718 gr Wasser.

Gefunden:	Berechnet: für $C_7H_{15}N(C_6H_2(NO_2)_3OH)$
C = 45,42 %	C = 45,61 %
H = 5,45 %.	H = 5,26 %.

Da nach den bisherigen Untersuchungen die Merling'sche Formel nicht mehr aufrecht erhalten werden kann, so ergeben sich für die oxydierten

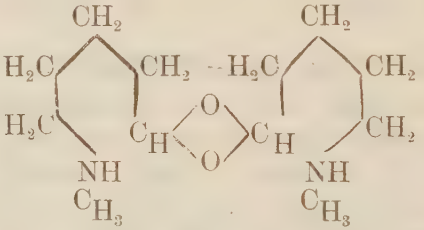
Basen nur noch die beiden folgenden Konstitutionsformeln:

1)



In dieser ist das Stickstoffatom fünfwertig und das Sauerstoffatom doppelt gebunden.

2)



In dieser zweiten Formel hat eine Ringsaufspaltung analog der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Piperidin stattgefunden, und es sind zwei Moleküle unter Aufhebung ihrer ursprünglichen aldehydischen Eigenschaften zusammengetreten.

Beide Formeln unterscheiden sich in erster Linie durch die Molekulargrösse und dann durch die Funktion des Stickstoffatoms, da dasselbe in der ersten Formel tertiär, in der zweiten aber sekundär ist.

Sämtliche Versuche bestätigten die erste Formel.

Molekulargewichtsbestimmung.

Die Molekulargrösse stellte ich mit Hülfe der Gefrierpunkterniedrigungsmethode fest.

0,9378 gr Äthylpiperidinoxyd ergaben in 18,3 gr Wasser gelöst eine Temperaturerniedrigung von 0,88°.

Gefunden:	Berechnet: für $C_7H_{15}NO$
117.	129.

Das Gewicht der angewandten Substanz konnte der Hygroskopicität wegen nicht direkt bestimmt werden. Ich ermittelte dasselbe nach der Bestimmung durch Überführung der Base in das salzsaure Salz.

Analyse:

0.1847 gr Substanz ergaben 0.1605 gr Chlorsilber.

Gefunden:	Berechnet: für $C_7H_{15}NO \cdot HCl$
Cl 21,48 %	Cl 21,45 %

Einwirkung von Benzoylchlorid und Benzolsulfochlorid.

Diese Versuche wurden angestellt, um zwischen der sekundären und tertiären Natur des Stickstoffatoms entscheiden zu können. Auch hier beweisen mir alle Resultate die Unmöglichkeit der zweiten Formel. Zuerst liess ich nach der Methode von Schotten-Baumann Benzoylchlorid auf die oxydierten Basen wirken, mit welchen die Letzteren nach Formel II in Reaktion treten müssten.

Äthylpiperidinoxyd (0,5 gr) wurde mit der molekularen Menge Benzoylchlorid (0,6 gr) in Gegenwart von Natronlauge unter heftigem Schütteln versetzt. Es entstand zuerst ein fein verteilter Niederschlag — Benzoësäureanhydrid —, der sich aber bei längerem Stehen in der Kälte wieder auflöste. Das Reaktionsgemisch, das farblos und klar war, wurde alsdann mit Äther extrahiert, die ätherische Schicht abgehoben und eingeengt. Ich erhielt nur einen Niederschlag von Natriumbenzoat. Darauf wurde die wässerige Lösung mit Kohlensäure neutralisiert, eingedampft und mit Chloroform extrahiert. Nach dem Verdunsten des Chloroforms erhielt ich 0,5 gr

Äthylpiperidinoxyd zurück, woraus also hervorging, dass meine Base völlig unverändert geblieben war. Die Basenmenge versetzte ich mit 0,66 gr Jodwasserstoffsäure (26,88 %) und erhielt nach dem Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Aceton und Äther 0,65 gr jodwasserstoffsaures Salz.

Analyse:

0,1103 gr Substanz ergaben 0,0670 gr Jodsilber.

Gefunden:	Berechnet: für $C_7H_{15}NO\ ^1/_2\ HJ$
J = 32,81 %	32,90 %

Auch Benzolsulfochlorid wirkte trotz wiederholter Versuche auf die Base nicht ein.

Ich behandelte Äthylpiperidinoxyd (0,7 gr) mit der molekularen Menge Benzolsulfochlorid (0,97 gr) in Gegenwart von Natronlauge. Nach heftigem Schütteln und Abkühlen im Eisschrank wurde das Reaktionsprodukt mit Salzsäure angesäuert und mit Äther wie bei der Einwirkung von Benzolchlorid extrahiert. Ich erhielt einen minimalen Rückstand, der stark nach Benzolsulfochlorid roch, aber keine Spur von der Base enthielt, was mir schon durch die vollständige Abwesenheit des Stickstoffes auf qualitativen Wege angezeigt wurde. Die wässerige salzsaure Lösung wurde alsdann alkalisch gemacht und, da Äther auch jetzt nichts extrahierte, wie beim Benzoylchlorid mit Kohlensäure neutralisiert, filtriert und mit Chloroform extrahiert. Ich erhielt 0,7 gr Äthylpiperidinoxyd zurück.

Analyse des jodwasserstoffsauren Salzes:

0,1275 gr Substanz ergaben 0,0770 gr Jodsilber.

Gefunden:	Berechnet: für $C_7H_{15}NO\ ^1/_2\ HJ$
J = 32,63 %	J = 32,9 %

Einwirkung von salpetriger Säure.

Einen weiteren Beweis für die tertiäre Natur der Base erhielt ich durch ihr Verhalten gegen salpetrige Säure, durch welche die Base, wenn sie nach Formel II. konstituiert wäre, in die Nitrosoverbindung hätte übergeführt werden müssen. Auch diese Reaktion sprach sich für die erste Formel aus. Eine Abscheidung von Nitrosoverbindung trat nicht ein, wohl erhielt ich aber analog der Einwirkung von Salzsäure eine Sauerstoffabspaltung.

Zu diesem Versuche behandelte ich 1 gr Äthylpiperidinoxyd auf dem Wasserbade mit Natriumnitrit und conc. Salzsäure. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung alkalisch gemacht, mit Chloroform ausgeschüttelt und die Chloroformlösung abgehoben. Da sich ein auffallender Geruch nach N-Äthylpiperidin entwickelte, fügte ich zur Chloroformlösung Salzsäure hinzu und dampfte nach dem Verdunsten des Chloroforms die salzsaure Lösung ein. Ich erhielt 0,9 gr salzsaures N-Äthylpiperidin, welches sich aus dem Äthylpiperidinoxyd unter Sauerstoffabspaltung zurückgebildet hatte.

Analyse:

des Pikrinsalzes. Schmelzpunkt 165°.

0,1858 gr Substanz ergaben 0,3130 gr Kohlendioxyd und 0,0911 gr Wasser.

Gefunden:	Berechnet: für $(C_7H_{15}N)(C_6H_2(NO_2)_3OH)$
C = 45,91 %	45,61 %
H = 5,43 %.	5,26 %.

Bei der Behandlung der oxydierten Base mit gasförmiger salpetriger Säure konnte ich die Abschaltung des Sauerstoffes in einfachster Weise fast quantitativ vor sich gehen lassen.

In eine wässerige Lösung von 0,994 gr Methylpiperidinoxyd leitete ich circa fünfzehn Minuten lang

einen schwachen Strom von salpetriger Säure. Ich erhielt 0,92 gr salzsaures N-Methylpiperidin, welches sich durch das Verhalten seiner Salze als solches erwies.

Destillation über freier Flamme.

Die leichte Abspaltbarkeit des Sauerstoffatoms aus den Oxydbasen liess vermuten, dass diese Reaktion auch schon durch Erhitzen der Verbindungen vor sich gehen würde. In der That war dieses beim Methylpiperidinoxyd der Fall.

In ein kleines Fraktionskölbchen brachte ich circa 1,5 gr Methylpiperidinoxyd und erwärmte es äusserst vorsichtig mit eingesenktem Thermometer. Bei einer Temperatur von etwas über 100° fand eine explosionsartige Reaktion statt und es destillierte dabei N-Methylpiperidin über. Zum Beweis, dass sich nur diese Base gebildet hatte, nahm ich den Kolbeninhalt mit Wasser auf, filtrierte die durch die Reaktion hervorgerufenen Verharzungsprodukte ab und destillierte das Filtrat mit Kalilauge. Das Destillat, mit Salzsäure eingedampft, erwies sich als N-Methylpiperidin, welches mit der Portion, die beim Eintritt der Reaktion überdestillierte, zusammengethan und in das Platinsalz übergeführt wurde.

Analyse:

0,1972 gr Substanz ergaben 0,1708 gr Kohlendioxyd und 0,0851 gr Wasser.

Gefunden:	Berechnet: auf $(C_6H_{13}NHCl)_2PtCl_4$
C = 23,62 %	C = 23,64 %
H = 4,79 %.	H = 4,59 %.

Bei dem Methylpiperidinoxyd hatte also nur eine Sauerstoffabspaltung stattgefunden.

Dieselbe Zersetzung erlitt auch das Aethylpiperidinoxyd, doch trat dieselbe in den Hintergrund

gegen eine andere gleichzeitig verlaufende Reaktion. Neben der Sauerstoffabspaltung fand nämlich unter Äthylenabspaltung eine Ringaufsprengung statt und ich erhielt neben N-Äthylpiperidin den δ-Aminovaleraldehyd, oder bei der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Piperidin selbst entsteht.

Die Reaktion verläuft also nach folgenden zwei Gleichungen:

1) $C_7H_{15}NO = C_7H_{15}N + O$
2) $C_7H_{15}NO = C_5H_{11}NO + C_2H_4$.

Die Versuchungsanordnung war dieselbe wie beim Methylpiperidinoxyd. Bei 142° trat unter heftiger Gasentwickelung eine Reaktion und mit ihr eine Destillation ein. Bei weiterem Erhitzen destillierte bei 173°—176° ein gelbliches Oel über, welches in der Kälte zu krystallisieren begann. Im Kolben blieb auch hier nur eine kleine Menge von Verharzungsprodukten zurück. Das Gas, das ich bei späteren Versuchen im Eudiometerrohr auffing, erwies sich seiner Brennbarkeit und seiner Reaktion auf Bromwasser nach als Äthylen.

Die beim Eintritt der Reaktion übergegangenen Destillate wurden durch fraktionierte Destillation gereinigt und bestanden nur aus einer wässrigen Lösung von N-Äthylpiperidin. Schmelzpunkt 128°.

Analyse des Platinsalzes:

0,1988 gr Substanz ergaben 0,1934 gr Kohlendioxyd und 0,0911 gr Wasser.

Gefunden:	Berechnet: für $(C_7H_{15}NHCl)_2PtCl_4$
C = 26,52 %	C = 26,46 %
H = 5,09 %.	H = 5,02 %.

Das bei 173°—176° überdestillierende Oel wurde ebenfalls durch fraktionierte Destillation gereinigt. Ich erhielt eine farblose Flüssigkeit vom Siedepunkt

176°, die im Gegensatz zum N-Äthylpiperidin äusserst starke reducierende Eigenschaften besass. In der Kälte krystallisierte dieselbe in weissen Nadeln, welche bei ungefähr 30° schmolzen. Allen seinen Reaktionen und den Analysen nach zeigte sich dieselbe identisch mit dem δ-Aminovaleraldehyd.

Analyse:

1) 0,1413 gr Substanz ergaben 0,3085 gr Kohlendioxyd und 0,1418 gr Wasser.
2) 0,1531 gr Substanz ergaben 18,4 ccm Stickstoff bei 21° und 761 mm Druck.

Gefunden:		Berechnet:
I.	II.	für $C_5H_{11}NO$
C = 59,53 %	—	C = 59,40 %
H = 11,14 %	—	H = 10,89 %
N = —	13,70 %.	N = 13,86 %.

Während das tertiäre Äthylpiperidinoxyd mit Benzoylchlorid nicht reagiert hatte, ergab dieser primäre Aminoaldehyd eine wohl krystallisierte Verbindung. Ich behandelte den Aldehyd (0,5 gr) mit der molekularen Menge Benzoylchlorid (0,54 gr) in Gegenwart von Natronlauge. Nachdem ich das Reaktionsprodukt, das in Form eines weissgelben Niederschlages ausgefallen war, einige Tage hatte im Eisschrank stehen lassen, wurde dasselbe abfiltriert, auf Thon getrocknet und gewogen. Die Ausbeute betrug 0,9 gr. Durch Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Ligroin und Aether erhielt ich weisse Nadeln, die bei 65° schmolzen.

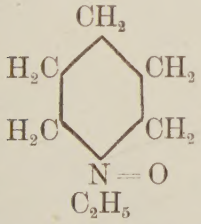
Mit Platinchlorid bildete der Aldehyd weder in alkoholischer noch in wässriger Lösung einen Niederschlag, mit Salzsäure jedoch ein weisses Salz, welches ich durch Einleiten von Salzsäuregas in die ätherische Lösung des Aldehyds erhielt und welches aus Aceton umkrystallisiert bei 141 % schmolz.

Analyse:

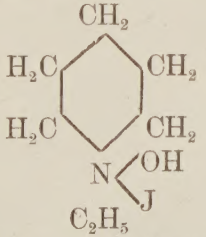
1) 0,2074 gr Substanz ergaben 0,3307 gr Kohlendioxyd und 0,1665 gr Wasser.
2) 0,1778 gr Substanz ergaben 0,1860 gr Chlorsilber.

Gefunden:		Berechnet:
I.	II.	$C_5H_{11}NO \cdot HCl$
C = 43,49 %	—	C = 43,63 %
H = 8,91 %	—	H = 8,72 %
Cl = —	25,87 %.	Cl = 25,81 %.

Aus den vorliegenden Untersuchungen zeigt sich also, dass die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf tertiäre Basen so vor sich geht, dass ein Sauerstoffatom sich anlagert und das dreiwertige Stickstoffatom fünfwertig wird. Der Sauerstoff ist also in einer oxydartigen Form enthalten. In Uebereinstimmung damit setzen die freien Basen aus Jodkaliumlösungen auch Jod in Freiheit, während die Salze nicht mehr im Stande sind, auch nur die geringste Menge Jodkaliumstärkelösung zu bläuen. In den Salzen muss eben der doppelt gebundene Sauerstoff in die einfache Bindung übergehen, wie aus den folgenden Formeln leicht ersichtlich ist:



Äthylpiperidinoxyd.



Jodwassserstoffsaures Äthylpiperidinoxyd.

Die vorstehende Arbeit wurde im organischen Laboratorium der Königlichen Technischen Hochschule zu Berlin angefertigt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, dem Vorsteher des genannten Laboratoriums, Herrn Geheimen Regierungsrat Professor Dr. Carl Liebermann, für das lebhafte Interesse, welches er dem Fortgange dieser Arbeit entgegengebracht hat, an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Zu grossem Danke fühle ich mich Herrn Dr. Richard Wolffenstein verpflichtet, auf dessen Anregung und unter dessen Leitung die vorliegenden Untersuchungen ausgeführt wurden.